

Requested Patent: FR2533935A1

Title:

PROCESS FOR THE PREPARATION OF BITUMEN-POLYMER COMPOSITIONS. ;

Abstracted Patent: FR2533935 ;

Publication Date: 1984-04-06 ;

Inventor(s): DELIGNE PIERRE;; SAINTON ALAIN ;

Applicant(s): VIAFRANCE SA (FR) ;

Application Number: FR19820016433 19820930 ;

Priority Number(s): FR19820016433 19820930 ;

IPC Classification: ;

Equivalents: ES8500979 ;

**ABSTRACT:**

Preparation of bitumen-polymer compositions from master solutions based on butadiene-styrene (SBS) copolymer, obtained by stirring the copolymer in a solvent medium at 120-180 DEG C and then, after homogenising, addition of solid sulphur and mixing of the final product with the bitumen. According to the invention an ethylene-vinyl acetate EVA copolymer is added to the SBS copolymer, the medium consisting of a mixture of an aromatic heavy cut from steam cracking of paraffinic fractions originating from the distillation of oil crudes and of a lighter aromatic petroleum oil of higher flash point. Application especially to the production of surface dressings, bituminous mixtures for roadways and industrial bitumens for sealing.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 533 935**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **82 16433**

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 08 L 95/00; E 01 C 7/18.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 30 septembre 1982.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 14 du 6 avril 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : *VIAFRANCE (société anonyme dite).*

(72) Inventeur(s) : Pierre Deligne et Alain Sainton.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cuer.

(54) Procédé de préparation de compositions bitumes-polymères.

(57) Obtention de compositions bitumes-polymères à partir de  
solutions-mère à base de copolymère butadiène-styrène (SBS)  
obtenue par agitation à 120-180 °C du copolymère dans un  
milieu solvant puis, après homogénéisation, addition de soufre  
solide et mélange du produit final avec le bitume.

Selon l'invention, on ajoute au copolymère SBS un copoly-  
mère éthylène-acétate de vinyle EVA le milieu étant constitué  
par un mélange de coupe lourde aromatique de vapocraquage  
de fractions paraffiniques issues de la distillation de bruts  
pétroliers et d'une huile pétrolière aromatique plus légère et de  
point éclair plus élevé.

Application notamment à la confection d'enduits superficiels,  
d'enrobés pour chaussées et de bitumes industriels pour étan-  
chéité.

FR 2 533 935 - A1

La présente invention a trait au domaine de la modification de liants hydrocarbonés tels que bitumes, asphaltes, goudrons, par des élastomères, avec vulcanisation au soufre pour l'obtention d'enduits industriels et de bitumes routiers ou analogues. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'obtention de compositions vulcanisées, à base de bitume modifié aux élastomères de synthèse.

Il est connu depuis longtemps d'incorporer aux bitumes, afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et de satisfaire aux normes requises pour l'emploi comme liants, divers élastomères comme par exemple des copolymères blocs, séquencés ou non, de type : butadiène-styrène, parfois dénommé : styrène-butadiène-styrène. Après vulcanisation au soufre, on obtient des produits présentant une bonne viscoélasticité et conservant leurs caractéristiques mécaniques à basse température, par exemple de l'ordre de  $-10^{\circ}\text{C}$  - (voir par exemple le brevet français N°76.39233).

La réalisation de tels mélanges bitumes - polymères pose cependant des problèmes relatifs notamment à l'homogénéité et à la longue durée de malaxage. Par exemple, même dans les conditions les plus favorables, il faut maintenir les mélanges sous agitation pendant au moins deux heures, généralement trois à quatre heures, à température de l'ordre de  $150-190^{\circ}\text{C}$ , pour parvenir à une correcte homogénéité avant l'addition de l'agent vulcanisant au soufre.

Pour obvier à ces inconvénients, la Demanderesse a déjà proposé une formulation de mélanges bitumes-élastomères, en particulier à base de copolymères blocs butadiène/styrène, permettant d'obtenir une excellente homogénéité en des temps très courts, inférieurs à une heure et de fabriquer des produits doués de très bonnes caractéristiques mécaniques (brevet français N°79.10987).

Selon le procédé susvisé, le bitume est mélangé au copolymère butadiène-styrène non pas à l'état de perles ou agrégats analogues mais sous la forme d'une solution-mère obtenue par agitation, à température de  $120$  à  $180^{\circ}\text{C}$  du copolymère en question dans un milieu constitué par une coupe lourde à caractère essentiellement aromatique, issue du craquage de fraction pétrolière. Le produit est ensuite additionné de  $0,2$  à  $2\%$  environ de soufre pendant que l'on maintient l'agitation dans la gamme de température précitée. Conformément à une variante ou autre caractéristique, cette coupe lourde était associée à une huile de houille à base de chrysène et de phénanthrène.

Dans cette formulation, les bitumes-élastomères obtenus présentent des caractéristiques mécaniques améliorées, notamment aux basses températures, et un grand intervalle de plasticité.

5 Il a maintenant été trouvé que tout en conservant le principe de la technique susvisée où il n'y a pas modification chimique du bitume par liant réactif, contrairement aux procédés antérieurs connus, on pouvait, par modification de la solution-mère selon une formulation différente et de mise en oeuvre peut-être plus simple encore, renforcer les qualités d'adhésivité et de cohésivité des bitumes modifiés.

10 Conformément aux perfectionnements apportés, l'huile de chrysène et phénanthrène est remplacée par une autre huile pétrolière à caractère aromatique d'usage plus courant et spécialement adaptée à la mise en oeuvre de copolymères éthylène-acétate de vinyle qui, selon l'invention, se substituent maintenant à une partie des élastomères conventionnels styrène-butadiène.

15 Ainsi, selon sa forme la plus générale, le nouveau procédé de l'invention consiste à préparer une solution-mère par agitation, entre 120 et 180°C, de copolymère-butadiène-styrène et de copolymère-éthylène-acétate de vinyle dans un milieu constitué d'une part par une coupe lourde aromatique de vapocraquage de fractions paraffiniques issues de la distillation de bruts pétroliers et d'autre part d'une autre

20 huile pétrolière aromatique plus légère et de point éclair plus élevé, le produit obtenu étant ensuite additionné de soufre sous agitation à la température susvisée ; après quoi la solution-mère est incorporée au

25 bitume par simple mélange mécanique.

Conformément à une mise en oeuvre particulièrement avantageuse, le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) n'est introduit dans le milieu des solvants précités qu'après dissolution au sein de ce dernier du copolymère-styrène-butadiène ou styrène-butadiène-styrène biséquenté (SBS).

30

La coupe lourde aromatique mise en oeuvre comme premier solvant est identique à celle utilisée dans le brevet français précité de la Demanderesse, avec les caractéristiques suivantes : densité : 18°C, 1,14 ; point éclair : 135°C (norme Afnor NFT 66 118) ; viscosité dynamique en centipoises à 100°C : 26. Elle sera dénommée "coupe A" dans

35 les exemples qui suivent.

L'huile pétrolière aromatique, utilisée comme deuxième fraction de solvant et se substituant à la coupe chrysène-phénanthrène

du brevet susvisé, est de type connu en soi et convient bien pour la mise en oeuvre des copolymères EVA. Elle présente les caractéristiques suivantes : densité : 18°C ; 1,005 ; point éclair : 240°C (norme ASTM 092) ; teneur en aromatiques : 72 % (norme ASTM 02007). Elle sera dénommée "huile B" dans les exemples qui suivent.

- 5 d'ajouter au mélange de solvants précités une autre huile classique de fluxage des bitumes et destinée à ajuster au niveau désiré la viscosité de la solution-mère. A cet effet, on peut utiliser, par exemple, une huile issue de la distillation des goudrons de houille de densité 1,05 à 18°C et de point éclair 90°C (norme française NFT 66118). Cette huile sera appelée C dans les exemples qui suivent.
- 10 Les copolymères butadiène-styrène (SBS) utilisés selon l'invention sont bien connus et ont généralement des teneurs en styrène de l'ordre de 15 à 55 % en poids et des teneurs en butadiène de 45 à 85%. Ils peuvent être séquencés avec des masses moléculaires plus faibles, ou non séquencés pour des masses moléculaires de 100.000 ou plus.

- 15 Quant aux copolymères EVA utilisés selon le procédé, ils sont également conventionnels et présentent des teneurs en acétate de vinyle de l'ordre de 5 à 40 % et des indices de fluidité compris entre 2 et 80 (selon la norme ASTM D 1238).
- 20 Les quantités de polymère et élastomère mises en oeuvre peuvent varier entre 5 et 30 parties pour 100 parties de solution-mère finie, étant en outre précisé que les quantités respectives de SBS et de EVA peuvent varier de 40 à 60 parties pour 60 à 40 parties sur un total de 100 parties (en poids) de mélange polymère-élastomère utilisé.

- 25 Quant aux proportions des deux solvants employés conformément à l'invention, elles sont habituellement de l'ordre de 95 à 70 parties pour 100 parties (poids) de solution-mère finale. Les quantités de ladite huile pétrolière aromatique varient entre 5 et 40 parties et de préférence 10 à 30 parties (poids) pour 100 parties (poids) de mélange de cette huile avec ladite coupe lourde. Lorsque, par ailleurs, on met en oeuvre un produit fluxant comme l'huile précitée tirée de la distillation des goudrons de houille, le poids de cette dernière varie avantageusement entre 5 et 15 parties pour 100 parties au total de solution-mère.
- 30
- 35

En pratique, la dissolution du SBS et de l'EVA dans le liant hydrocarboné composé des deux coupes pétrolières précitées se fait par agitation, de préférence mais non exclusivement en vase clos, à température de 120°C à 180°C, généralement maintenue entre 130 et 155°C pendant environ une demi-heure à une heure, l'addition d'EVA s'effectuant de préférence après dissolution du SBS comme dit ci-dessus. Lorsque l'homogénéisation est obtenue, on incorpore, toujours sous agitation à la température précitée 0,2 à 2 % en poids de soufre (par rapport au poids de solution-mère), de préférence sous forme élémentaire telle que : paillettes, poudre ou analogue. L'opération est rapide et terminée après une vingtaine de minutes.

La solution-mère vulcanisée peut alors s'incorporer aux bitumes classiques par simple mélange, sans nécessité de conditions spéciales et de longues durées d'homogénéisation. La proportion de bitume à incorporer est variable selon les caractéristiques finales désirées mais elle est en tout cas nettement inférieure à celle habituellement mise en oeuvre, en l'absence des coupes susdéfinies qui jouent avantageusement et à bas prix le rôle de liants hydrocarbonés. Dans les cas les plus fréquents on peut mettre en oeuvre de 5 à 60 parties (en poids) de solution-mère pour 95 à 40 parties de bitume.

Les bitumes élastomères obtenus selon l'invention présentent, par rapport aux bitumes traités par polymères et déjà connus, un plus grand intervalle de plasticité et possèdent des caractéristiques mécaniques nettement améliorées, en particulier aux températures inférieures à 0°C, de l'ordre par exemple de - 5 à - 20°C. Ils se présentent avantageusement, avec des performances accrues, aux utilisations courantes des bitumes-élastomères telles que : enduits superficiels, fabrication d'enrobés pour les chaussées, bitumes industriels pour étanchéité.

Les exemples suivants, cités à titre illustratif seulement, montrent comment l'invention peut être mise en pratique. Sauf des indications contraires, tous les pourcentages et les parties/composants sont exprimés en poids. Afin de bien montrer les caractéristiques distinctives et le progrès technique apporté par rapport au procédé du brevet français précité (N°79.10987) de la Demanderesse, on a établi des essais comparatifs entre deux compositions de solutions-mères mettant en oeuvre les mêmes mélanges de solvants selon la présente invention mais contenant l'une (exemple 1) uniquement un élastomère type SBS et l'autre

(exemple 2) l'addition de copolymère type EVA.

Exemple N°1.

On a préparé une solution-mère en mélangeant à 150°C environ, sous agitation, 70 % de coupe A avec 14 % d'huile B et 10 % d'huile C puis en ajoutant à un tel mélange de solvant ou liant hydrocarboné 6 % de copolymère SBS séquencé de poids moléculaire 150.000. Après une demi-heure de brassage, on a incorporé 0,5 % de soufre solide en maintenant la température entre 135 et 150°C. La solution élastomère était prête à l'emploi environ trente minutes après cette addition de soufre et elle présentait les caractéristiques suivantes : densité à 18°C : 1,085 ; viscosité en centipoises à 140°C : 320.

Exemple n°2.

On a opéré dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 en utilisant 65,5 % de coupe A, 14 % d'huile B, 9 % d'huile C et 5 % de copolymère SBS. Juste après la dissolution du SBS on a ajouté 6,5 % de copolymère EVA à 33 % d'acétate de vinyle et d'indice de fluidité 80 (en grammes pour 10 minutes). L'addition de soufre a été faite de la même façon et l'on a obtenu une solution-mère ayant une densité à 18°C de 1,080 et une viscosité de 380 centipoises à 140°C.

Exemples N°3

On a effectué des mélanges mécaniques des solutions-mères obtenues selon les exemples 1 et 2 avec du bitume classique 80/100 en opérant à 140°C pendant 5 minutes puis on a entrepris toute une série de mesures de caractéristiques physiques et mécaniques dont les résultats sont résumés dans le tableau 1 ci-après, qui fournit une comparaison entre des bitumes seuls et des compositions préparées à partir des solutions-mères des exemples N° 1 et 2 précités.

Les mesures ont été faites selon les normes ou dans les conditions suivantes :

- . Point de ramollissement selon le test bille-anneau (norme française NF T 66008)
- . Indice de pénétrabilité : norme française NFT.66004
- . Point de fragilité Fraas : norme IP 80-53
- . Adhésivité : tests d'adhésion globale à la plaque vialit selon l'avant-projet de mode opératoire du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, mars 1973. On compte les particules ou grains qui sont "tombés" ou "collés" après un temps déterminé.
- . Cohésivité au <sup>vimètre</sup> cohési/ Vialit : on réalise des échantillons en collant, par l'intermédiaire d'un film d'environ 1mm d'épaisseur du bitume-élas-

tomère, un cube métallique de section  $1 \text{ cm}^2$  sur une platine métallique de même section et l'on fait subir à l'ensemble un choc horizontal (tangential) par pendule en mesurant la force nécessaire pour l'arrachement du film médian à diverses températures.

- 5 Comme on peut le constater d'après ce tableau, l'association des deux copolymères selon l'invention et l'introduction du solvant-liant du type huile B permettent de conférer au bitume des caractéristiques nettement améliorées d'adhésivité vis-à-vis des granulats routiers. En outre, la cohésion et l'élasticité du produit
- 10 final à basse et haute température ont été notablement augmentées. Les résultats sont sensiblement analogues lorsqu'on supprime l'agent flu-  
xant type huile C qui, certes, améliore les indices de viscosité mais qui ne fait pas directement partie des caractéristiques selon l'invention.





- R E V E N D I C A T I O N S -

-----

1. Procédé de préparation de compositions bitumes-polymères par mélange avec un bitume d'une solution-mère à base de copolymère butadiène-styrène (SBS) obtenue par agitation à température de 120 à 180°C du copolymère dans un milieu solvant puis, après homogénéisation, addition de soufre solide et mélange du produit final avec le bitume, le procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute au copolymère SBS un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) et en ce que ledit milieu est constitué par un mélange d'une coupe lourde aromatique (coupe A) de vapocraquage de fractions paraffiniques issues de la distillation de bruts pétroliers et d'une huile pétrolière aromatique (huile B) plus légère et de point éclair plus élevé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la coupe A présente les caractéristiques suivantes : densité à 18°C : 1,14 ; point éclair : 135°C ; viscosité dynamique à 100°C : 26 centipoises.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'huile B présente les caractéristiques suivantes : densité à 18°C : 1,005 ; point éclair : 240°C ; teneur en aromatiques : 72 %.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le copolymère EVA n'est introduit dans ledit milieu qu'après dissolution au sein de ce dernier du copolymère SBS.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajoute audit milieu une huile fluxante de bitumes (huile C) issue de la distillation de goudrons de houille.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre 40 à 60 parties de SBS pour 60 à 40 parties d'EVA sur un total de 100 parties (poids) de polymères, la quantité totale de polymères représentant 5 à 30 parties pour 100 parties (poids) de solution-mère finale ; et en ce qu'on utilise pour 100 parties (poids) du milieu solvant 5 à 40 parties d'huile B pour 95 à 60 parties de coupe A, la quantité d'huile fluxante C éventuellement additionnée audit milieu pouvant aller jusqu'à 15 parties (poids) de solution-mère finale.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que, dans la phase finale, on mélange 5 à 60 parties (poids) de solution-mère avec 95 à 40 parties (poids) de bitume.

8. Compositions bitumes-polymères obtenues selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et utilisables comme enduits superficiels, masses plastiques pour la fabrication d'enrobés routiers et bitumes industriels.